

学校编码: 10384
学号: 20620081151623

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

用于碱性燃料电池的含氟丙烯酸酯
聚合物阴离子交换膜的制备及性能测试
Synthesis and Performance of Fluorinated Polyacrylate
Anion Exchange Membrane for Alkaline Fuel Cells

张 燕 梅

指导教师姓名: 方军 副教授

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

燃料电池 (Fuel cells, FCs) 是一种直接将化学能高效、环境友好地转变为电能电化学器件, 具有能量转化效率高, 燃料适用范围广和环境友好等优点。燃料电池作为一种可同时解决节能和环保两大世界难题的绿色能源, 被认为是适应未来能源和环境要求的理想动力源之一。

碱性燃料电池 (Alkaline fuel cells, AFCs) 是该技术发展最快的一种电池, 主要为空间任务, 包括航天飞机提供动力。但是, 当 AFCs 的应用场所从太空变为地面时, 问题也随之而来。空气里含有的二氧化碳会使碱性的电解液碳酸化, 产生碳酸盐沉淀。因此科学家提出了以碱性聚合物代替碱性液体作为电解质的设想, 即碱性阴离子交换膜燃料电池 (Alkaline anion exchange membrane fuel cells, AEMFCs)。其中, 阴离子交换膜 (Anion exchange membrane, AEM) 是 AEMFCs 关键组成部件之一, 起到传导 OH^- 、分隔燃料和氧化剂的双重功能, 其性能将直接影响 AEMFCs 的电池性能、能量效率和使用寿命等。

C-F 键的键能是 485 kJ mol^{-1} , 高于 C-H 键的键能 ($350 \sim 435 \text{ kJ mol}^{-1}$) 和 C-C 键的键能 ($350 \sim 410 \text{ kJ mol}^{-1}$), 同时氟原子的半径较大 ($0.64 \times 10^{-10} \text{ m}$), 氟在 C-C 键附近形成一道保护屏障, 因此含 C-F 键的聚合物具有较高的热稳定性和化学稳定性。将含氟结构引入到聚合物体系后, 可调节季铵盐的含水率, 所制备的季铵盐阴离子交换膜, 具有电导率高、稳定性好等优点, 具有很好的应用于碱性燃料电池的潜力。本论文的主要内容是制备碱性燃料电池用的含氟丙烯酸酯阴离子交换膜, 研究内容具体如下。

(1) 分别以甲基丙烯酸三氟乙酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯; 甲基丙烯酸六氟丁酯、苯乙烯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯; 甲基丙烯酸六氟丁酯、甲基丙烯酸正丁酯和氯甲基苯乙烯为原料, 通过自由基聚合反应、阴离子交换反应制备三种不同体系的一系列氢氧型含氟丙烯酸酯聚合物阴离子交换膜。

(3) 通过 FTIR、NMR、GPC、元素分析等方法分析阴离子交换膜的结构组成, 结果表明所合成的不同体系的阴离子交换膜均为含氟丙烯酸酯的聚合物阴离子交换膜。通过溶解性能测定、含水率测试、TG、电化学阻抗谱等方法对阴

离子交换膜的稳定性、电导率、甲醇渗透率等性能进行系统的表征与研究。结果表明：合成的不同体系的氢氧型阴离子交换膜均不溶于水、甲醇、乙醇，可溶于丙酮、四氢呋喃、氯仿等有机溶剂；30 °C 时它们的电导率在 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 左右；60 °C 下甲醇渗透率低于 $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ ；具有良好的热稳定性，均可在 200 °C 以下使用；在 80 °C 强碱浓溶液（ $6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ）中具有优异的化学稳定性。

（3）以上述所制备的氢氧型阴离子膜、催化剂层、扩散层等材料为原料制备成膜电极，并组装成单电池，用实验室自行搭建的燃料电池测试系统测试单电池的放电曲线，结果发现电池的最大功率密度为： $40\sim 50 \text{ mW cm}^2$ 。

关键词：碱性离子交换膜燃料电池；阴离子交换膜；含氟丙烯酸酯；甲基丙烯酸二甲氨基乙酯；氯甲基苯乙烯

Abstract

Fuel cells (FCs) are well known electric generating devices by convert chemical energy into electrical energy directly in high energy conversion efficiency and environment friendly way. Fuel cells have the advantages of high energy density, low emission of pollutants, and the ability to use a variety of fuel. Fuel cells is a kind of green power, it can solve the two formidable universal problem of energy saving and environmental protection. Fuel cells are especially suitable for use in next-generation power source and motive power source.

Among different types of fuel cells, alkaline fuel cells (AFCs) are the most matured. Alkaline fuel cells were particularly used on the NASA space flights throughout the 1960s and 1970s , and is now used in the space shuttles. However, there are problems always caused by the liquid alkaline electrolyte responsible for the carbonation of the sensitive to CO_2 , and for the electrodes flooding. Among the various types of fuel cells, the alkaline ion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) can improve cells performances because the change of cell acid or alkaline surroundings. Using a solid polymer membrane instead of a conventional liquid electrolyte in a fuel cell allows for increasing the volumetric energy density, avoiding problems of leakage and preventing the gas electrode flooding mainly responsible for the death of the fuel cells. Thus, it would be interesting to use in an AFCs, a cheap anion-exchange membrane(AEM) with good electrochemical properties and also good mechanical and chemical stability with time. As a key component in AEMFCs, AEM plays a crucial role in separate fuel and oxygen (or air), and achieves anion transfer simultaneously. Accordingly, the availability of suitable AEMs is one of the main challenges in the development of AEMFCs. The basic property in developing AEM for AEMFCs is that it should have the sufficient mechanical strength, good thermal and chemical stability, suitable ionic conductivity and long service life.

The small size and the high electron negativity of the fluorine atom results in strong C-F bonds and low polarisability. The polymers also exhibit high thermo

stability and chemical inertness, low refractive index and friction coefficient, good hydrophobicity and lipophobicity, attractive electrical properties, low relative permittivity, and low surface energy. Various fluorinated polymers have already been used as proton exchange membranes for fuel cell applications through their good thermo stability, chemical inertness. AEMs containing quaternary amine functional groups may be a better choice because of their capability to selectively transport hydroxide ions. Based on these factors, in this paper, the research work concerns the following aspects.

(1) A series of novel fluoropolymer anion membranes was synthesized by free radical polymerization and characterized for AEMFCs applications.

(2) GPC, NMR, FTIR and elemental analysis were used to confirm the chemical structure and chemical composition of the membranes. The characteristic properties of the membranes, including the water uptake, ion-exchange capacity (IEC), conductivity, methanol permeability and chemical stability, are measured to evaluate its performance in a direct methanol alkaline fuel cell. The membrane shows high anionic conductivity ranging from $1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ to $6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ in deionized water at 65°C from AC impedance method. The methanol permeability coefficient of the membrane was observed to range from $3.34 \sim 5.15 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 65°C . Our novel membrane also shows high oxidative resistance to Fenton's reagent and excellent thermal stability under a nitrogen atmosphere.

(3) Membranes were used for the preparation of membrane electrode assembly (MEA). The performance of discharge of membranes had been studied by current-voltage polarization curve. These AEMs have potential application in low-temperature fuel cell systems.

Key Words: Alkaline ion exchange membrane fuel cells(AEMFCs); Anion exchange membrane(AEM); Fluoropolyacrylate; 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA); 4-Chloromethyl Styrene (VBC)

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT	III
引言	1
第一章 绪论.....	2
1.1 燃料电池	2
1.1.1 燃料电池概述	2
1.1.2 燃料电池工作原理.....	3
1.1.3 燃料电池特点	3
1.1.4 燃料电池分类	4
1.1.5 碱性燃料电池（AFC）	5
1.1.6 聚合物电解质膜燃料电池	6
1.1.7 碱性阴离子交换膜燃料电池（AEMFC）	8
1.2 阴离子交换膜.....	11
1.2.1 阴离子交换膜概述.....	11
1.2.2 阴离子交换膜的制备工艺	11
1.2.3 燃料电池用阴离子交换膜的研究现状	14
1.2.4 AEMFC 对阴离子交换膜的具体要求	17
1.3 含氟聚合物.....	18
1.3.1 含氟聚合物的结构与特性	18
1.3.2 含氟丙烯酸酯	20
1.4 本论文的主要研究内容.....	22
1.4.1 选题背景.....	22
1.4.2 制膜材料的选择	22
1.4.3 研究内容.....	23
第二章 实验方法与测试表征	24
2.1 阴离子交换膜的制备.....	24

2.1.1 原料预处理.....	24
2.1.2 聚合反应.....	24
2.1.3 阴离子交换膜膜的制备.....	25
2.1.4 膜电极制备.....	25
2.1.5 单电池系统的组装及测试.....	27
2.2 膜的结构表征.....	29
2.2.1 红外谱图分析.....	29
2.2.2 核磁共振.....	30
2.2.3 元素分析.....	30
2.2.4 分子量测定.....	30
2.3 膜的性能表征.....	31
2.3.1 溶解性能.....	31
2.3.2 含水率.....	31
2.3.3 甲醇溶胀率.....	31
2.3.4 阻醇性能测定.....	31
2.3.5 离子交换容量 (IEC).....	33
2.3.6 电导率.....	34
2.3.7 热稳定性.....	35
2.3.8 化学稳定性.....	35
第三章 DMAEMA/TFMA 阴离子交换膜的制备.....	36
3.1 实验部分.....	36
3.1.1 试剂.....	36
3.1.2 反应原理.....	37
3.1.3 实验方法.....	37
3.2 结果与讨论.....	37
3.2.1 聚合物的分子量和分子量分布结果.....	38
3.2.2 氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜的溶解性能.....	38
3.2.3 红外光谱测定 (FT-IR).....	39
3.2.4 核磁共振分析.....	40
3.2.5 水含量、甲醇溶胀及离子交换容量.....	41
3.2.6 阴离子膜的电导率结果研究.....	42

3.2.7 膜的热稳定性分析.....	43
3.2.8 甲醇透过系数	44
3.2.9 单电池性能	45
3.3 本章小结	45
第四章 DMAEMA/ST/HFMA 阴离子膜的制备及性能测试	47
4.1 实验方法	47
4.1.1 阴离子膜的制备	47
4.1.2 季铵化和碱化条件讨论:	48
4.2 膜的结构表征和性能测试	49
4.2.1 聚合物的分子量和分子量分布结果	49
4.2.2 氢氧型 DMAEMA/St/HFMA 聚合物膜的溶解性能	50
4.2.3 红外光谱测定 (FT-IR)	50
4.2.4 核磁共振分析	51
4.2.5 水含量及离子交换容量	53
4.2.6 阴离子膜的电导率结果研究	55
4.2.7 膜的热稳定性分析	55
4.2.8 膜的化学稳定性分析	56
4.2.9 单电池性能	58
4.3 本章小结	59
第五章 PVBH 阴离子交换膜的制备及性能测试	60
5.1 实验方法	61
5.1.1 实验药品	61
5.1.2 季铵化膜的制备	61
5.1.3 季铵化方法的选择:	62
5.1.4 实验条件的确定	63
5.2 膜的结构表征	66
5.2.1 聚合物的分子量和分子量分布结果	66
5.2.2 氢氧型 DMAEMA/TFMA 聚合物膜的溶解性能	66
5.2.3 红外光谱测定 (FT-IR)	67
5.2.4 核磁共振分析	68
5.3 膜的性能表征	69

5.3.1 水含量、甲醇溶胀及离子交换容量	69
5.3.2 阴离子膜的电导率结果研究.....	70
5.3.3 膜的热稳定性分析.....	71
5.3.4 膜的化学稳定性.....	73
5.3.5 甲醇透过系数.....	75
5.3.6 单电池性能.....	76
5.4 本章小结	76
第六章 总结与展望	78
参 考 文 献	80
攻读硕士学位期间发表的论文及专利	90
致 谢	91

Table of contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract (English)	III
Preface	1
Chapter 1: Introduction	2
1.1 Fuel cells	2
1.1.1 Overview of fuel cells	2
1.1.2 Principle and constitutes of fuel cells	3
1.1.3 Advantages of fuel cells	3
1.1.4 Classification of fuel cells.....	4
1.1.5 Alkaline fuel cells(AFC)	5
1.1.6 Polymer electrolyte membrane fuel cells.....	6
1.1.7 Anion exchange membrane fuel cells (AEMFC)	8
1.2 Anion exchange membrane	11
1.2.1 Overview of anion exchange membrane.....	11
1.2.2 Preparation technology of anion exchange membrane	11
1.2.3 Research actuality of anion exchange membrane.....	14
1.2.4 Specific requirements of anion exchange membrane for AEMFC	17
1.3 Fluoropolymer	18
1.3.1 Overview of fluoropolymer	18
1.3.2 Fluorinated polyacrylate	20
1.4 Major research	22
1.4.1 Background.....	22
1.4.2 Selection of membrane materials.....	22
1.4.3 Research content	23
CHAPTER 2 EXPERIENCE AND MEMBRANE TEST	24
2.1 Preparation of anion exchange membrane	24
2.1.1 Treatment of raw material	24

2.1.2 Polymerization	24
2.1.3 Preparation of anion exchange membrane	25
2.1.4 MEA	25
2.1.5 Single fuel cell	27
2.2 Structure of membrane	29
2.2.1 FTIR	29
2.2.2 NMR	30
2.2.3 Elemental analysis	30
2.2.4 Molecular weight	30
2.3 Characterization of membrane	31
2.3.1 Solubility	31
2.3.2 Water content	31
2.3.3 Methanol absorption	31
2.3.4 Methanol permeability of membrane	31
2.3.5 IEC	33
2.3.6 Conductivity	34
2.3.7 TG	35
2.3.8 Chemical stability	35
CHAPTER 3 PREPARATION AND PERFORMANCE TESTING OF DMAEMA/TFMA ANION EXCHANGE MEMBRANES	36
3.1 Experimental materials and equipments	36
3.1.1 Reagent	36
3.1.2 Synthesis principle	37
3.1.3 Synthesis method	37
3.2 Result and discussion	37
3.2.1 Molecular weight and molecular weight distribution	38
3.2.2 Solubility of OH polymer	38
3.2.3 FTIR of DMAEMA/TFMA	39
3.2.4 NMR of DMAEMA/TFMA	40
3.2.5 Water content ,methanol absorption and IEC of DMAEMA/TFMA	41
3.2.6 Electrochemical properties of DMAEMA/TFMA	42
3.2.7 TG of DMAEMA/TFMA	43

3.2.8 Methanol permeability of DMAEMA/TFMA	44
3.2.9 Single cell test	45
3.3 Summary	45
CHAPTER 4 PREPARATION AND PERFORMANCE TESTING OF DMAEMA/ST/TFMA ANION EXCHANGE MEMBRANES	47
4.1 Experimental materials and equipments	47
4.1.1 Preperation of DMAEMA/St/HFMA.....	47
4.1.2 Quaternary ammonium and alkalization	48
4.2 Result and discussion	49
4.2.1 Molecular weight and molecular weight distribution	49
4.2.2 Solubility of OH DMAEMA/St/HFMA polymer	50
4.2.3 FTIR of DMAEMA/St/HFMA	50
4.2.4 NMR of DMAEMA/St/HFMA.....	51
4.2.5 Water content ,methanol absorption and IEC of DMAEMA/St/HFMA.....	53
4.2.6 Electrochemical properties of DMAEMA/St/HFMA	55
4.2.7 TG of DMAEMA/St/HFMA.....	55
4.2.8 Chemical stability of DMAEMA/St/HFMA.....	56
4.2.9 Single cell test	58
4.3 Summary	59
CHAPTER 5 PREPARATION AND PERFORMANCE TESTING OF QAPVBH ANION EXCHANGE MEMBRANES.....	60
5.1 Experimental materials and equipments	61
5.1.1 Reagent	61
5.1.2 QPVBH	61
5.1.2.1 Treatment of raw material	61
5.1.2.2 Preparation of PVBH	61
5.1.2.3 Preparation of QPVBH	61
5.1.3 Quaternary ammonium and alkalization	62
5.1.4 Polymerization of PVBH	63
5.2 Structure of PVBH membrane	66
5.2.1 Molecular weight and molecular weight distribution	66
5.2.2 Solubility of QAPVBH	67
5.2.3 FTIR of PVBH and QAPVBH.....	67

5.2.4 NMR of PVBH	68
5.2 Characterization of PVBH membrane	69
5.3.1 Water content ,methanol absorption and IEC of QAPVBH.....	69
5.3.2 Electrochemical properties of QAPVBH.....	70
5.3.3 TG of QAPVBH.....	71
5.3.4 Chemical stability of QAPVBH.....	73
5.3.5 Methanol permeability of QAPVBH	74
5.3.6 Single cell test	75
5.4 Summary	76
CHAPTER 6 SUMMARY AND SCOPE	78
REFERENCE	80
LIST OF PUBLICATIONS	90
ACKNOWLEDGEMENTS	91

引言

能源是人类生存和发展的重要物质基础，也是当今国际政治、经济、军事、外交关注的焦点。能源资源的开发利用促进了世界的发展，同时也带来了严重的生态环境问题。化石燃料的使用是二氧化碳（carbon dioxide, CO₂）等温室气体增加的主要来源，科学观测表明，地球大气中 CO₂ 的浓度已从工业革命前的 280ppmv 上升到了目前的 379 ppmv，全球平均气温也在近百年内升高了 0.74℃，特别是近 30 年来升温明显。全球变暖对地球自然生态系统和人类赖以生存环境的影响总体上是负面的，需要国际社会认真对待。中国经济社会持续快速发展，离不开有力的能源保障。随着中国经济持续快速发展，工业化、城镇化进程加快，居民消费结构升级换代，能源需求不断增长，今后一段时期，能源消费弹性系数难以大幅降低。在需求快速增长的驱动下，中国能源生产增长很快，煤炭增长尤为迅速。过去 6 年中国原煤年产量增加了近 12 亿 t，2007 年产量达到 25.4 亿 t，约占全球产量的 40%。与此同时煤炭生产使用中产生的 SO₂、粉尘、CO₂ 等是大气污染和温室气体的主要来源^[1-3]。

我们迫切需求发展清洁、高效、可持续发展的新能源技术。燃料电池是 21 世纪最有希望的新一代绿色能源动力系统，有助于解决能源危机和环境污染等问题。当今能以工业规模生产的电力有火电、水电、核电，而被誉为第四种电力的燃料电池发电技术，正在美、日等发达国家崛起，并以急起直追的势头快步进入能以工业规模发电的行列。燃料电池是将燃料的化学能直接转换成电能的装置，具有效率高、污染少、重量轻等优点，可作为便携式电子产品的小型电池，也可应用于小型集中供电系统，被称为 21 世纪的绿色环保能源，极具发展潜力和应用前景，目前受到世界各国的重视，被列入未来世界十大科技之首，具有广阔的发展和应用前景^[4-5]。

燃料电池的商业化道路还面临着若干技术难题，主要包括铂等贵金属催化剂的高成本，膜的low性能等。其中聚合物膜是燃料电池的关键组成部分，它具有导通离子、隔绝燃料等作用，膜的性能直接影响到电池的性能。合成具有高离子传导率、热稳定性和化学稳定性好的聚合物膜已经成为燃料电池的重要研究方向。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库